

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-107821

(43)Date of publication of application : 19.04.1994

(51)Int.Cl. C08J 5/24
C08G 59/40
C08G 59/56
// C08L 63:00

(21)Application number : 04-338657

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD
ARISAWA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.1992

(72)Inventor : SANO YASUO
MORISUE YASUHIRO

(30)Priority

Priority number : 03344596 Priority date : 26.12.1991 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF HOT-MELT RESIN FOR PREPREG AND PREPREG

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the title resin which is suitable for producing a composite material comprising a fiber-reinforced crosslinked-epoxy-modified polyaminoamide resin excellent in physical properties by reacting a bis(2-oxazoline) compd. with a polyepoxy compd. and an arom. polyamine compd. under specified conditions.

CONSTITUTION: A bis(2-oxazoline) compd. (A), a polyepoxy compd. (B), and an arom. polyamine compd. (C) are mixed in such molar amts. as to satisfy the relations: $(M/E)=3-8$ and $(M-E) \leq P \leq (2M-E)$ wherein m is the functionality of compd. B; n is the functionality of compd. C; P is the molar amt. used of compd. A; E is $(2/m)$ times the molar amt. used of compd. B; and M is $(2/n)$ times the molar amt. used of compd. C. The resulting mixture is thermally melted to react compd. B with compd. C, then mixed with a cure catalyst, and cooled to solidify, thereby giving the title resin.

8/9

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-107821

(43)公開日 平成6年(1994)4月19日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/24		7310-4F		
C 0 8 G 59/40	N J E	8416-4 J		
	N J D	8416-4 J		
// C 0 8 L 63:00		8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数11(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-338657	(71)出願人 000002934 武田薬品工業株式会社
(22)出願日 平成4年(1992)12月18日	大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
(31)優先権主張番号 特願平3-344596	(71)出願人 000155698 株式会社有沢製作所
(32)優先日 平3(1991)12月26日	新潟県上越市南本町1丁目5番5号
(33)優先権主張国 日本(JP)	(72)発明者 佐野 安雄 大阪府箕面市箕面8丁目6番36号
	(72)発明者 森末 弘弘 兵庫県川辺郡猪名川町紫合山田西原2番地の7
	(74)代理人 弁理士 牧野 逸郎

(54)【発明の名称】 プリブレグ用ホットメルト樹脂及びプリブレグの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】繊維強化架構エポキシ変性ポリアミノアミド樹脂からなる複合材料を与えるプリブレグ用のホットメルト樹脂を製造する方法を提供する。

【構成】ビス(2-オキシソリン)化合物の使用モル量を[P]とし、ポリエポキシ化合物及び芳香族ポリアミン化合物の1分子当たりの官能基数をそれぞれm及びnとして、ポリエポキシ化合物の使用モル量の(2/m)倍量を[E]とし、芳香族ポリアミン化合物の使用モル量の(2/n)倍量を[M]とすると、

$[M] / [E] = 3 \sim 8$ 、及び

$[M] - [E] \leq [P] \leq 2[M] - [E]$

を満足するように混合し、ポリエポキシ化合物と芳香族ポリアミン化合物とを反応させ、硬化、冷却、固化させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ビス（2-オキサゾリン）化合物、ポリエポキシ化合物及び芳香族ポリアミン化合物を混合するに際して、ビス（2-オキサゾリン）化合物の使用モル量を〔P〕とし、ポリエポキシ化合物及び芳香族ポリアミン化合物の使用量については、ポリエポキシ化合物及び芳香族ポリアミン化合物の1分子当たりの官能基数をそれぞれm及びnとして、ポリエポキシ化合物の使用モル量の（2/m）倍量を〔E〕とし、芳香族ポリアミン化合物の使用モル量の（2/n）倍量を〔M〕とすると

き、

$$[M] / [E] = 3 \sim 8、及び$$

$$[M] - [E] \leq [P] \leq 2 [M] - [E]$$

を満足するように混合し、この混合物を加温し、溶融させて、ポリエポキシ化合物と芳香族ポリアミン化合物とを反応させ、この反応混合物に硬化触媒を混合し、冷却し、固化させることを特徴とするブリブレグ用ホットメルト樹脂の製造方法。

【請求項2】ビス（2-オキサゾリン）化合物、ジエポキシ化合物及び芳香族ジアミン化合物を混合するに際して、ビス（2-オキサゾリン）化合物の使用モル量を〔P〕とし、ジエポキシ化合物及び芳香族ジアミン化合物の使用モル量をそれぞれ〔E〕及び〔M〕とすると

き、

$$[M] / [E] = 3 \sim 8、及び$$

$$[M] - [E] \leq [P] \leq 2 [M] - [E]$$

を満足するように混合し、この混合物を加温し、溶融させて、ジエポキシ化合物と芳香族ジアミン化合物とを反応させ、この反応混合物に硬化触媒を混合し、冷却し、固化させることを特徴とする請求項1記載のブリブレグ用ホットメルト樹脂の製造方法。

【請求項3】硬化触媒が分子中にハロゲン原子2～4個を有する炭素数2～4のポリハロアルカンであることを特徴とする請求項1又は2記載のブリブレグ用ホットメルト樹脂の製造方法。

【請求項4】ポリハロアルカンが1,1,2,2-テトラブロモエタン、1,2,3-トリブロモプロパン又は1,4-ジブロモブタンであることを特徴とする請求項3記載のブリブレグ用ホットメルト樹脂の製造方法。

【請求項5】硬化触媒が芳香族モノアミンのハロゲン化水素酸塩であることを特徴とする請求項1又は2記載のブリブレグ用ホットメルト樹脂の製造方法。

【請求項6】芳香族モノアミンのハロゲン化水素酸塩がアニリンの臭化水素酸塩であることを特徴とする請求項5記載のブリブレグ用ホットメルト樹脂の製造方法。

【請求項7】ビス（2-オキサゾリン）化合物、ポリエポキシ化合物及び芳香族ポリアミン化合物を混合するに際して、ビス（2-オキサゾリン）化合物の使用モル量を〔P〕とし、ポリエポキシ化合物及び芳香族ポリアミン化合物の使用量については、ポリエポキシ化合物及び

芳香族ポリアミン化合物の1分子当たりの官能基数をそれぞれm及びnとして、ポリエポキシ化合物の使用モル量の（2/m）倍量を〔E〕とし、芳香族ポリアミン化合物の使用モル量の（2/n）倍量を〔M〕とすると

き、

$$[M] / [E] = 3 \sim 8、及び$$

$$[M] - [E] \leq [P] \leq 2 [M] - [E]$$

を満足するように混合し、この混合物を加温し、溶融させて、ポリエポキシ化合物と芳香族ポリアミン化合物とを反応させ、得られた溶融物に硬化触媒を混合し、冷却し、固化させて、ホットメルト樹脂とし、次いで、このホットメルト樹脂を強化繊維材に含浸させることを特徴とするブリブレグの製造方法。

【請求項8】ビス（2-オキサゾリン）化合物、ジエポキシ化合物及び芳香族ジアミン化合物を混合するに際して、ビス（2-オキサゾリン）化合物の使用モル量を〔P〕とし、ジエポキシ化合物及び芳香族ジアミン化合物の使用モル量をそれぞれ〔E〕及び〔M〕とすると

き、

$$[M] / [E] = 3 \sim 8、及び$$

$$[M] - [E] \leq [P] \leq 2 [M] - [E]$$

を満足するように混合し、この混合物を加温し、溶融させて、ジエポキシ化合物と芳香族ジアミン化合物とを反応させ、この溶融物に硬化触媒を混合し、冷却し、固化させて、ホットメルト樹脂とすることを特徴とする請求項7記載のブリブレグの製造方法。

【請求項9】硬化触媒が分子中にハロゲン原子2～4個を有する炭素数2～4のポリハロアルカンであることを特徴とする請求項7又は8記載のブリブレグの製造方法。

【請求項10】硬化触媒が芳香族モノアミンのハロゲン化水素酸塩であることを特徴とする請求項7又は8記載のブリブレグの製造方法。

【請求項11】硬化触媒が1,1,2,2-テトラブロモエタン、1,2,3-トリブロモプロパン、1,4-ジブロモブタン又はアニリンの臭化水素酸塩であることを特徴とする請求項7又は8記載のブリブレグの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、スポーツ・レジャー用品や種々の産業機器における構造材料の成形に用いられるブリブレグの調製用のホットメルト樹脂の製造方法及びそのようなブリブレグの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、ブリブレグとは、マトリックスとしての熱硬化性樹脂を強化繊維材に含浸させてなる成形材料であつて、従来、例えば、積層品のような樹脂成形品の製造に広く用いられている。このようなブリブレグの製造に用いられている樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化

性ポリイミド樹脂、イソシアン酸エステル・ビスマレイミド(BTレジン)等がよく知られている。

【0003】一方、ビス(2-オキサゾリン)化合物を原料とする熱硬化性樹脂が近年、種々提案されている。例えば、ビス(2-オキサゾリン)化合物と芳香族ジアミン化合物とを触媒の存在下に加熱反応させることによつて、架橋ポリアミノアミド樹脂が生成することが特開昭63-241029号公報に記載されている。また、ビス(2-オキサゾリン)化合物と芳香族ジアミン化合物とジエポキシ化合物とを反応させることによつて、架橋エポキシ変性ポリアミノアミド樹脂が生成すること

は、特開平1-113422号公報に記載されている。【0004】更に、ビス(2-オキサゾリン)化合物とジエポキシ化合物と芳香族ジアミン化合物を溶剤に溶解させ、その溶液に繊維強化材を含むさせた後、加熱し、溶剤を揮散させることによつて、プリプレグを製造することも、特開平3-47848号公報に記載されている。しかし、ビス(2-オキサゾリン)化合物を原料として、繊維強化架橋エポキシ変性ポリアミノアミド樹脂からなる複合材料を成形するためのプリプレグを調整するためのホットメルト樹脂の製造は、従来、知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような繊維強化架橋エポキシ変性ポリアミノアミド樹脂からなる複合材料の成形のためのプリプレグを製造するのに好適であるホットメルト樹脂を製造する方法及びそのようなプリプレグを製造する方法を提供することを目的とする。かかるホットメルト樹脂を用いることによつて、前述したプリプレグの調整における溶剤を用いる種々の不利益なしに、すぐれた物性を有する繊維強化架橋エポキシ変性ポリアミノアミド樹脂からなる複合材料の製造のためのプリプレグを容易に製造することができる。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によるプリプレグ用ホットメルト樹脂の製造方法は、(a)ビス(2-オキサゾリン)化合物、(b)ポリエポキシ化合物、及び(c)芳香族ポリアミン化合物を混合するに際して、ビス(2-オキサゾリン)化合物の使用モル量を[P]とし、ポリエポキシ化合物及び芳香族ポリアミン化合物の使用量については、ポリエポキシ化合物及び芳香族ポリアミン化合物の1分子当たりの官能基数をそれぞれm及びnとして、ポリエポキシ化合物の使用モル量の(2/m)倍量を[E]とし、芳香族ポリアミン化合物の使用モル量の(2/n)倍量を[M]とするとき、 $([M]/[E]) = 3 \sim 8$ 、及び

$[M] + [E] \leq [P] \leq 2([M] + [E])$

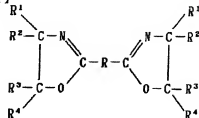
を満足するように混合し、この混合物を加温し、溶融させて、ポリエポキシ化合物と芳香族ポリアミン化合物とを反応させ、この反応混合物に硬化触媒を混合し、冷却

し、固化させることを特徴とする。

【0007】本発明において用いるビス(2-オキサゾリン)化合物は、一般式(I)

【0008】

【化1】



【0009】(但し、Rは炭素間結合又は2価の炭化水素基を示し、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ水素、アルキル基又はアリール基を示す。)で表われ、Rが炭化水素基のとき、具体例としてアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基等を挙げることができる。かかるビス(2-オキサゾリン)化合物の具体例として、Rが炭素間結合のとき、例えば、2,2-ビス(2-オキサゾリン)、2,2-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2-ビス(5-メチル-2-オキサゾリン)、2,2-ビス(5,5-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2-ビス(4,4,4-トリメチル-2-オキサゾリン)等を挙げることができる。また、Rが炭化水素基であるときは、例えば、1,2-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)エタン、1,4-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ブタン、1,6-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ヘキサン、1,8-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)オクタン、1,4-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)シクロヘキサン、1,2-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン、1,3-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン、1,4-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン、1,2-ビス(5-メチル-2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン、1,3-ビス(5-メチル-2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン、1,4-ビス(5-メチル-2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン、1,4-ビス(4-ジメチル-2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン等を挙げることができる。これらは単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。

【0010】本発明においては、上記ビス(2-オキサゾリン)化合物は、モノ(2-オキサゾリン)化合物と併用することができる。かかるモノ(2-オキサゾリン)化合物の具体例としては、例えば、2-メチルオキサゾリン、2,4-ジメチルオキサゾリン、2-エチルオキサゾリン、2,5-ジメチルオキサゾリン、4,5-ジメチルオキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-(m-トリル)オキサゾリン、2-(p-トリル)オキサゾリン、5-メチル-2-フェニル-2-オキサゾリン等を挙げることができる。

【0011】本発明においては、ビス(2-オキサゾリン)化合物としては、上記したなかでも、特に、2,2-ビス(2-オキサゾリン)、1,3-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン又は、1,4-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼンが好ましく用いられる。本発明において用いるポリエポキシ化合物は、分子内に二つ以上のエポキシ基を有する化合物、即ち、官能基数(エポキシ基数) m が2以上の化合物であつて、通常は、分子内に二つのエポキシ基を有する(即ち、官能基数 m が2である)ジエポキシ化合物が好ましく用いられる。このようなジエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、テトラプロモビスフェノールAジグリシジルエーテル等のビスフェノール型エポキシ化合物、フタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、 p -オキシ安息香酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル等のジグリシジルエステル型エポキシ化合物等を挙げることができる。これらは、単独で、又は混合物として用いられる。

【0012】しかし、本発明においては、必要に応じて、かかるジエポキシ化合物の一部又は全部を三官能以上の化合物に代換することができる。このように、三官能以上のポリエポキシ化合物、例えば、トリエポキシ化合物を用いるときは、後述する使用モル量の決定において、その2/3モル量がジエポキシ化合物の1モル量とみなせばよい。

【0013】本発明において用いる芳香族ポリアミン化合物は、分子内に二つ以上のアミノ基を有する芳香族化合物、即ち、官能基数(アミノ基数) n が2以上の化合物であつて、通常は、分子内に二つのアミノ基を有する(即ち、官能基数 n が2である)芳香族ジアミン化合物が好ましく用いられる。このような芳香族ジアミン化合物としては、例えば、 o -, m -又は p -フェニレンジアミン、2,3-又は2,4-又は2,5-トリイレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノジフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノトリフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニル、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノジフェニル、4,4'-メチレンビスアニリン、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィドや、4,4'-ビス(アミノフェニル)アミン等を挙げることが出来る。

【0014】本発明においては、このような芳香族ジア

ミン化合物の一部を分子内に三つ又はそれ以上のアミノ基を有する単環式又は多環式の芳香族ポリアミン化合物に置換することができる。また、本発明によれば、上記した芳香族ジアミン化合物の一部を分子内に単一のアミノ基を有する芳香族モノアミン化合物に置換することもできる。かかる芳香族モノアミン化合物も、単環式化合物でも多環式化合物のいずれであつてもよい。かかる芳香族モノアミン化合物の具体例として、例えば、アニリン、メチルアニリン、エチルアニリン、 o -トルイジン、 m -トルイジン、 p -トルイジン、 α -ナフチルアミン、 β -ナフチルアミン、ベンジルアミン等を挙げることができる。

【0015】上述したように、芳香族ジアミン化合物の一部を例えば芳香族トリアミン化合物に置換するときは、後述する使用モル量の決定において、その2/3モル量が芳香族ジアミン化合物の1モル量とみなして使用比率を求めればよく、また、芳香族モノアミン化合物を用いるときは、その2モル量が芳香族ジアミン化合物の1モル量とみなして使用比率を求めればよい。

【0016】本発明において、硬化触媒としては、オキサゾリン環開環重合触媒が用いられる。かかるオキサゾリン環開環重合触媒は、例えば、Polymer J., Vol.3, No.1, pp. 35-39 (1972)や、「講座重合反応論7、開環重合II」, pp. 159-164、化学同人(1973)に記載されているように既に知られている。本発明において、硬化触媒としては、例えば、強酸、スルホン酸エステル、硫酸エステル、ルイス酸、脂肪族又は脂環族炭素、例えば、アルキル炭素やアルキル炭素に結合したハロゲン原子を少なくとも1つ有する有機ハロゲン化合物等を挙げることができる。

【0017】強酸としては、例えば、リン酸、硫酸、硝酸等のオキソ酸、例えば、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫化水素等の水素酸等の鉱酸のほか、例えば、フェニルリン酸のようなアリールリン酸や、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、 p -トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレン- α -スルホン酸、ナフタレン- β -スルホン酸等のアルカンスルホン酸やアレーンスルホン酸、更には、スルファニル酸、フェニルホスホン酸等の有機酸を挙げることができる。これら強酸は、それ自体を用いてもよいが、また、予め用いる芳香族アミンの塩を形成させて、これを用いることもできる。

【0018】スルホン酸エステルとしては、例えば、アレーンスルホン酸アルキルエステル、例えば、 p -トルエンスルホン酸メチル、 p -トルエンスルホン酸エチル、 p -トルエンスルホン酸 n -ブチル等の p -トルエンスルホン酸アルキルエステルを挙げることができる。硫酸エステルとしては、例えば、ジメチル硫酸やジエチル硫酸のジアルキル硫酸を挙げることができる。

【0019】ルイス酸としては、例えば、塩化アルミニ

ウム、塩化第二スズ、塩化バナジウム、塩化バナジル、三フッ化ホウ素等を用いることができる。前記した有機ハロゲン化合物の好ましい例は、ハロゲンとして塩素、臭素又はヨウ素を有するモノハロアルカン及びポリハロアルカンであつて、例えば、具体例として、ヨウ化メチル、塩化ブチル、臭化ブチル、ヨウ化ブチル、臭化n-ヘキシル、塩化オクチル、臭化n-オクチル、臭化ラウリル、臭化ステアリル、臭化アリル、1,1,2-2-テトラブロモエタン、1,2,3-トリブロモプロパン、1,4-ジブロモブタン等を用いることができる。

【0020】また、前記した有機ハロゲン化合物の他の好ましい具体例として、例えば、臭化ベンジル、p,p'-ジクロロメチルベンゼン等のモノハロメチルベンゼンやポリハロメチルベンゼン、 α -プロモプロピオン酸エチル、 α -プロモイソ酪酸エチル等のハロゲン化脂肪酸エステルを用いることができる。更に、塩化シクロヘキシル、臭化シクロヘキシル、ヨウ化シクロヘキシル等のハロゲン化シクロヘキシルも用いることができる。このような触媒は、単独で、又は2種以上の混合物が併用される。

【0021】また、芳香族モノアミンのハロゲン化水素酸塩も硬化触媒として好ましく用いられる。このような芳香族モノアミンは、単環式又は多環式化合物のいずれであつてもよく、例えば、アニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン等のアニリン又はN-アルキルアニリン類、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン等のトルイジン類、2,4-キシリジン、2,5-キシリジン等のキシリジン類、 α -ナフチルアミン、 β -ナフチルアミン等のナフチルアミン類を用いることができる。また、ハロゲン化水素酸塩としては、塩化水素酸塩（塩酸塩）、臭化水素酸塩、ヨウ化水素酸塩等が用いられる。

【0022】上記した硬化触媒のなかでは、特に、分子中にハロゲン原子2～4個を有する炭素数2～4のポリハロアルカンが好ましく、そのようなポリハロアルカンとして、例えば、1,1,2-2-テトラブロモエタン、1,2,3-トリブロモプロパン及び1,4-ジブロモブタン等を用いることができる。また、アニリンの臭化水素酸塩も硬化触媒として好ましく用いられる。

【0023】本発明によれば、プリプレグ用ホットメルト樹脂は、第1段階として、樹脂原料、即ち、ビス（2-オキサソリン）化合物と芳香族ポリアミン化合物とポリエポキシ化合物との混合物を予め加熱して、溶融させ、芳香族ポリアミン化合物とポリエポキシ化合物とを反応させ、次いで、好ましくはこの反応の終了後に、第2段階として、硬化触媒を加え、溶融物を攪拌し、冷却し、固化させることによって得ることができる。

【0024】このように、予め、芳香族ポリアミン化合物とポリエポキシ化合物とを反応させることによって、得られるホットメルト樹脂が、これを加熱溶融させた

きに、繊維強化材に含浸させるに適度の粘度を有することとなる。触媒の存在しないこの段階では、上記混合物の加熱によつても、ビス（2-オキサソリン）化合物は芳香族ポリアミン化合物とは実質的に反応しない。

【0025】第1段階としての芳香族ポリアミン化合物とポリエポキシ化合物との反応の開始は、反応熱によつて混合物の温度が上昇することによつて示される。反応の終了は、混合物の温度の低下によつて示される。そこで、硬化触媒を混合物に加え、この後、この混合物を冷却し、固化させるることによつて、本発明によるホットメルト樹脂を得ることができる。

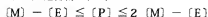
【0026】しかし、本発明によれば、先ず、芳香族ポリアミン化合物とポリエポキシ化合物とを混合し、加熱溶融して、反応させ、この後に、ビス（2-オキサソリン）化合物と硬化触媒とを加え、攪拌し、冷却し、固化させることによつても、ホットメルト樹脂を得ることができる。本発明の方法によれば、このようにして得られるホットメルト樹脂がプリプレグを調製しやすい粘度を有するように、ビス（2-オキサソリン）化合物、ポリエポキシ化合物及び芳香族ポリアミン化合物は、所定の割合にて用いられる。

【0027】即ち、本発明によれば、ビス（2-オキサソリン）化合物の使用モル量を（P）とし、ポリエポキシ化合物及び芳香族ポリアミン化合物の使用量については、ポリエポキシ化合物及び芳香族ポリアミン化合物の1分子当たりの官能基数をそれぞれm及びnとして、ポリエポキシ化合物の使用モル量の（2/m）倍量を（E）とし、芳香族ポリアミン化合物の使用モル量の（2/n）倍量を（M）とすると、 $[M] / [E] = 3 \sim 8$ 、及び $[M] - [E] \leq [P] \leq 2[M] - [E]$ を満足するように用いられる。

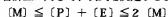
【0028】先ず、 $[M] / [E]$ が3よりも小さいときは、予め、ポリエポキシ化合物と芳香族ポリアミン化合物とを加熱溶融させ、反応させて、増粘させる際に、架橋反応が起こつて、混合物がゲル化するおそれがある。次に、本発明によるホットメルト樹脂がプリプレグ材料として用いることができるためには、ホットメルト樹脂の製造に際して、芳香族ポリアミン化合物とポリエポキシ化合物とを加熱溶融させて、反応させ、オリゴマーを生成せしめて、全体の粘度を上昇させると共に、この溶融物の温度を常温に下げて、ビス（2-オキサソリン）化合物と芳香族ポリアミン化合物の含有量が相対的に低減させることができないほか、この反応後に冷却したときに、例えば、芳香族ポリアミン化合物の結晶が析出する等の不都合を生じるので好ましくない。

【M】/[E] を余りに大きくするときは、樹脂原料におけるポリエポキシ化合物の含有量が相対的に低減することとなつて、上記反応によつても、所要の粘度を得ることができないほか、この反応後に冷却したときに、例えば、芳香族ポリアミン化合物の結晶が析出する等の不都合を生じるので好ましくない。

【0029】更に、本発明によれば、ビス(2-オキサゾリン)化合物は、式



を満足するよう使用比率にて用いられる。ビス(2-オキサゾリン)化合物とポリエポキシ化合物は、芳香族ポリアミン化合物に対して同様に反応するので、これらの化合物に対して、芳香族ポリアミン化合物の2つ以上のアミノ基水素が反応することが前述した架橋エポキシ変性ポリアミノアミド樹脂の生成する条件であり、他方、芳香族ポリアミン化合物が反応し得る最大量は、芳香族ポリアミン化合物として芳香族ジアミン化合物を用いた場合は、その4つのアミノ基水素がすべて反応する場合である。従つて、芳香族ポリアミン化合物は、ビス(2-オキサゾリン)化合物とポリエポキシ化合物との合計量に対して、式を満足するよう用いられる。



この式は、上記式と同じである。

【0030】本発明においては、前述したように、ポリエポキシ化合物としてジエポキシ化合物が好ましく用いられ、芳香族ポリアミン化合物として芳香族ジアミン化合物が好ましく用いられる。このような場合は、前記官能基数 m 及び n は共に2であるから、ビス(2-オキサゾリン)化合物の使用モル量 $[P]$ のみならず、 $[E]$ 及び $[M]$ も、それぞれジエポキシ化合物及び芳香族ジアミン化合物の使用モル量自体をわすることとなる。従つて、これら $[P]$ 、 $[E]$ 及び $[M]$ が前記関係を満たすように、ビス(2-オキサゾリン)化合物、ジエポキシ化合物及び芳香族ジアミン化合物を混合し、この混合物を加熱し、溶融物とし、ジエポキシ化合物と芳香族ジアミン化合物とを反応させ、この溶融物に硬化触媒を混合し、冷却固化させれば、本発明によるプリブレグ用ホットメルト樹脂を得ることができる。

【0031】また、前記した硬化触媒は、調整されるプリブレグの硬化条件に応じて、その使用量が適宜に選ばれるが、通常、樹脂原料、即ち、ビス(2-オキサゾリン)化合物と芳香族ポリアミン化合物とポリエポキシ化合物の合計重量に基づいて、約0.5-1.0重量%、好ましくは約1-7重量%の範囲で用いられる。

【0032】以上のようにして得られるホットメルト樹脂を用いることによつて、常法にて容易に繊維強化架橋エポキシ変性ポリアミノアミド樹脂からなる複合材料を与えるプリブレグを得ることができる。即ち、本発明によれば、前述したようにして、ホットメルト樹脂を調整し、このホットメルト樹脂を強化繊維材に含浸させることによって、プリブレグを得ることができる。具体的には、例えば、得られたホットメルト樹脂を成型紙上にコーティングしてフィルム化し、次いで、このフィルムを強化繊維材にラミネートすることによつて、プリブレグを得ることができる。

【0033】本発明において、繊維強化材としては、通

常の繊維強化樹脂に用いられる繊維強化材が好ましく用いられる。かかる繊維強化材としては、具体的には、ガラス繊維、炭素繊維、石英繊維、セラミック繊維、ジルコニア繊維、ホウ素繊維、タンダステン繊維、モリブデン繊維、ステンレス繊維、ベリリウム繊維、石綿繊維等の無機繊維、綿、亜麻、大麻、ジユート、サイザル麻等の天然繊維、芳香族ポリアミド系繊維、ポリエステル系繊維等の耐熱性有機合成繊維等を挙げることができる。また、これら繊維強化材は、樹脂との接着性を改良するために、その表面を例えばボラン、シラン、アミノシラン等にて予め処理されていてもよい。これらの繊維強化材は単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの繊維強化材は、例えば、一方の連続繊維、クロス、ロービング、ロービングクロス、チョップドストランドマツト等の形状にて用いられる。

【0034】繊維強化材の配合量は、例えば、樹脂原料の溶融粘度や、用いる強化材の種類、その形態、製品としての強化樹脂の用途等に応じて適宜に選ばれるが、通常、触媒を含有する樹脂原料に基づいて約3-9.5重量%、好ましくは5-8.0重量%程度である。このようにして得られるプリブレグは、通常、120-180℃の温度で5-60分間加熱することによつて硬化し、繊維強化架橋エポキシ変性ポリアミノアミド樹脂からなる複合材料を与える。

【0035】

【発明の効果】本発明の方法によれば、ビス(2-オキサゾリン)化合物とポリエポキシ化合物と芳香族ポリアミン化合物とを樹脂原料として用いて、ホットメルト樹脂を得ることができ、このようなホットメルト樹脂を用いれば、すぐれた物性を有する繊維強化架橋エポキシ変性ポリアミノアミド樹脂を与えるプリブレグを容易に製造することができる。

【0036】このようなプリブレグは、例えば、テニスやバドミントンのラケット・フレーム、野球やソフトボール用のバット、ゴルフのシャフト、釣竿等のスポーツ・レジャー用品、自動車、航空機、電気機器等の種々の産業分野における部品等の構造材料の成形に好適に用いることができる。

【0037】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0038】実施例1

1,3-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン 64 g (4モル)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン 92 g (4モル)及びエポキシ樹脂(油化シエールエポキシ(株)製エポコート828) 370 g (1モル)を混合し、140℃のオーブン中に1時間置いて溶融させた。この際に、4,4'-ジアミノジフェニルメタンとエポキシ樹脂とが反応し、溶融液の粘度が上昇した。これを

冷却した後、再び70℃に加熱し、これに予め微粉砕したアニリンの臭化水素酸塩61gを加え、よく攪拌し、冷却固化させて、ホットメルト樹脂を得た。このホットメルト樹脂を常法によつて70℃で離型紙の上にコーティングして樹脂フィルムとし、次いで、このフィルムを100℃で一方方向(UD)の炭素繊維(三菱レイヨン(株)製バイロフィルTR-30)にラミネートし、UDプリプレグを得た。得られたUDプリプレグを20μmの硬化板を得た。この硬化板の層間剪断強度は11.5 kgf/mm²であり、0°方向曲げ強度は170 kgf/mm²であつた。

【0039】実施例2

1,3-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン32.5g(1.5モル)、4,4-ジアミノジフェニルメタン29.8g(1.5モル)及びエポキシ樹脂(油化シエルエポキシ(株)製エビコート807)11.9g(0.5モル)を混合し、140℃のオーブン中に置き、溶融させた。内温が約130℃に達した後、更に、オーブン中に30分間放置して、反応を進行させた。その後、溶融液を冷却して、内温が90℃になったときに、1,2,3-トリプロプロパン15gを加え、よく攪拌し、冷却固化させて、ホットメルト樹脂を得た。このホットメルト樹脂を常法によつて80℃で離型紙の上にコーティングして樹脂フィルムとし、次いで、このフィルムを80℃で一方方向炭素繊維(東レ(株)製トレカT-300)にラミネートし、UDプリプレグを得た。これを一方方向に18μmの硬化板(樹脂含量28%)を得た。この硬化板の層間剪断強度は10.5 kgf/mm²であり、0°方向曲げ強度は180 kgf/mm²であつた。

【0040】実施例3

1,3-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン46.8g(2.17モル)、4,4-ジアミノジフェニルメタン26.4g(1.33モル)、3,3-ジエチル-4,4-ジアミノジフェニルメタン17.0g(0.33モル)及びエ

ポキシ樹脂(油化シエルエポキシ(株)製エビコート828)18.5g(0.5モル)を混合し、140℃のオーブン中に置き、溶融させた。内温が約130℃に達した後、更に、オーブン中に30分間放置して、反応を進行させた。その後、溶融液を冷却して、内温が80℃になったときに、1,4-ジプロプロパン11gを加え、よく攪拌し、冷却固化させて、ホットメルト樹脂を得た。このホットメルト樹脂を常法によつて80℃で離型紙の上にコーティングして樹脂フィルムとし、次いで、このフィルムを80℃で一方方向炭素繊維(東邦レーヨン(株)製ベスファイトHTA-D12K)にラミネートし、UDプリプレグを得た。これを一方方向に18μmの硬化板(樹脂含量29%)を得た。この硬化板の層間剪断強度は11.3 kgf/mm²であり、0°方向曲げ強度は196 kgf/mm²であつた。

【0041】実施例4

1,3-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン43.2g(2.0モル)、4,4-ジアミノジフェニルメタン31.7g(1.6モル)及びエポキシ樹脂(油化シエルエポキシ(株)製エビコート1001)19.1g(0.2モル)を混合し、140℃のオーブン中に置き、溶融させた。内温が約130℃に達した後、更に、オーブン中に40分間放置して、反応を進行させた。その後、溶融液を冷却して、内温が90℃になったときに、1,2,3-トリプロプロパン19gを加え、よく攪拌し、冷却固化させて、ホットメルト樹脂を得た。

【0042】このホットメルト樹脂を常法によつて70℃で離型紙の上にコーティングして樹脂フィルムとし、次いで、このフィルムを70℃で一方方向炭素繊維(東邦レーヨン(株)製ベスファイトHTA-D12K)にラミネートし、UDプリプレグを得た。これを一方方向に18μmの硬化板(樹脂含量28%)を得た。この硬化板の層間剪断強度は8.5 kgf/mm²であり、0°方向曲げ強度は165 kgf/mm²であつた。